

MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU  
STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

SVEN JAMBRUŠIĆ

**ODREĐIVANJE DUŠIKOVIH SPOJEVA U  
OTPADNIM VODAMA S PROČISTAČA  
OTPADNIH VODA**

ZAVRŠNI RAD

ČAKOVEC, 2016



MEĐIMURSKO VELEUČILIŠTE U ČAKOVCU

STRUČNI STUDIJ ODRŽIVI RAZVOJ

SVEN JAMBRUŠIĆ

**ODREĐIVANJE DUŠIKOVIH SPOJEVA U OTPADNIM  
VODAMA S PROČISTAČA OTPADNIH VODA  
DETERMINATION OF NITROGEN COMPUND IN  
WASTEWATER FROM WASTEWATER TREATMENT  
PLANT**

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

mr.sc Nada Glumac dr. vet.

ČAKOVEC, 2016.

## **SAŽETAK:**

*Uklanjanje hranjivi tvari iz otpadnih voda tj. dušikovih spojeva i fosfora važno je zbog sprečavanja eutrofikacije površinskih voda. Cilj istraživanja je utvrditi koncentracije dušika te njegovih spojeva u otpadnim vodama metodama koje se koriste u laboratoriju na pročištaču otpadnih voda u Čakovcu. Količine dopuštenih tvari moraju odgovarati dopuštenim graničnim vrijednostima za dušikove spojeve kako bi se one sigurno mogle ispuštati u recipijent, te kako bi bile sigurne za okoliš. Ovim radom pokazali smo vrijednosti dušikovih spojeva na ulazu i izlazu s pročištača i utvrdili da su vrijednosti amonijaka i ukupnog dušika u uspješno smanjene za 70% i u skladu sa zahtjevima Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Koncentracije nitrata su podjednake na ulazi i izlazu što nas upućuje neuspješnu denitrifikaciju. S obzirom na to da uređaj u Čakovcu nema III. stupanj pročišćavanja uz postojeću tehnologiju uspješno uklanja dušikove spojeve.*

## **Ključne riječi:**

*Dušik, nitrati, amonijak, otpadna voda, eutrofikacija, nitrifikacija*

## **SUMMARY:**

*Removing nutrients from waste water ie. nitrogen and phosphorus compounds is important for prevention eutrophication of surface waters . The goal of the research is to determine the concentrations of nitrogen and its compounds in wastewater with methods used in laboratory of wastewater treatment plant in Čakovec . The quantities allowed substances must comply with the permissible limit values for nitrogen compounds to ensure that they could safely be discharged into the recipient , and to make them safe for the environment . With this work , we have shown the value of nitrogen compounds in the inlet and outlet of the wastewater treatment plant and found that the value of ammonia and total nitrogen is successfully reduced by 70 % and in accordance with the requirements of the Ordinance on the limitation of emissions of waste water . Nitrate concentrations are equal to the input and output which indicates an unsuccessful denitrification . Since the device in Čakovec doesn't have stage III. of waste water treatment with existing technology, it successfully removes nitrogen compounds .*

## **Keywords:**

*Nitrogen, nitrates, ammonia, wastewater, eutrophication, nitrification*

# SADRŽAJ

SAŽETAK: .....	4
1.UVOD.....	7
2. OPĆI DIO .....	8
2.1 Općenito o vodi .....	8
2.2 Važnost vode .....	9
2.3 Otpadne vode .....	11
2.3 Karakteristike otpadnih voda .....	12
2.4 Pročišćavanje otpadnih voda .....	13
2.4 Otpadne vode u Hrvatskoj.....	16
2.5 Dušik i spojevi dušika u otpadnim vodama.....	17
2.5.1 Nitrati.....	18
2.5.2 Eutrofikacija .....	18
2.5.3 Nitriti .....	20
2.5.4 Amonijak .....	20
2.5.5 Ukupni dušik .....	21
2.6 Biološko uklanjanje dušika .....	22
2.7 Nitrifikacija .....	23
2.7 Denitrifikacija .....	25
2.8 Uklanjanje dušika pomoću nitrifikacije i denitrifikacije .....	26
3. CILJ ISTRAŽIVANJA .....	27
4. MATERIJALI I METODE .....	28
4.1 Određivanje nitrata.....	28
4.2 Određivanje nitrita.....	30
4.3 Određivanje amonijaka .....	32
4.4 Određivanje ukupnog dušika.....	34
5. REZULTATI .....	37
6.RASPRAVA .....	41
6. ZAKLJUČAK.....	43
7.LITERATURA .....	44

## **1.UVOD**

Početak razvitka urbane sredine doživjele su intenzivan razvoj. To je prije svega bila posljedica industrijskog razvoja uslijed kojeg je veliki dio stanovništva iz ruralnih područja preselio u urbane sredine. Kao jedna od posljedica tih promjena bilo je povećanje količine komunalnih otpadnih voda. Njihovim neadekvatnim zbrinjavanjem ugrožena je kvaliteta prirodnih vodotoka u koje se najčešće ispuštaju komunalne otpadne vode. Trenutno stanje je poboljšano uvođenjem sustava pročišćavanja voda kao i objekata za obradu otpadnih voda koji služe smanjenju količina zagađujućih tvari u vodi.

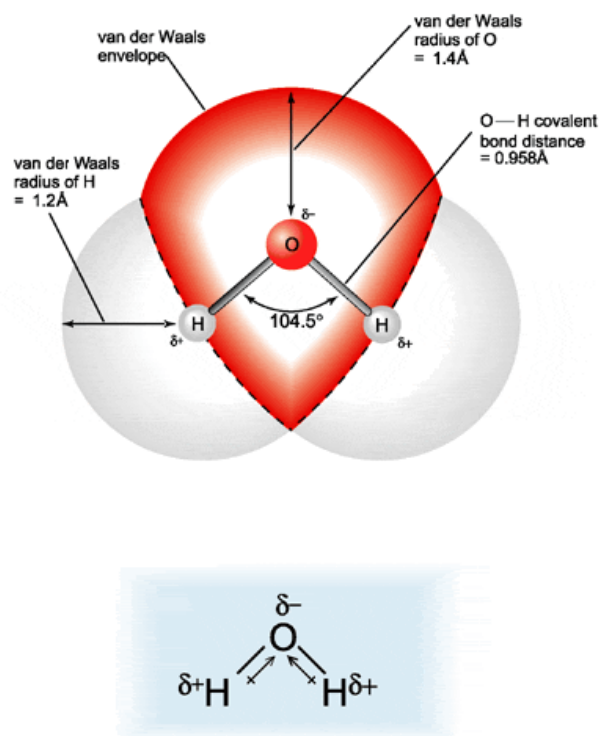
Prema načelu održivog razvoja nužno je predviđenim mjerama zaštite očuvati trenutne resurse ili ih poboljšati u smislu njihove kvalitete za daljnje naraštaje ljudi.

Dušikove spojeve u vodama potrebno je smanjiti do minimuma ili ukloniti iz vode radi potencijalnog poremećaja u sustavu tipa eutrofikacije ili trovanja amonijakom. Postoje razne metode utvrđivanja nitratnih spojeva, a neke od njih su provedene i opisane u ovome radu pomoću teksta, tablica i grafikona.

## 2. OPĆI DIO

### 2.1 Općenito o vodi

Voda je prirodni spoj vodika i kisika kojeg iz praktičnih svrha označavamo sa  $H_2O$ . Struktura vode ovisi o faznom stanju (čvrstom, kapljevitom ili plinovitom). Vodikovi atomi vezani su na kisikov atom kovalentnom vezom. [1]



**Slika 1.** Molekula vode

Izvor: (<http://www.wiley.com/college/boyer/0470003790/reviews/pH/dipole.gif>)

Zbog nejednolikog rasporeda elektrona, molekula vode je dipolnog obilježja. Između vodika jedne molekule postoje veze s kisikom druge molekule, tzv. vodikove veze. Te su veze slabije od kovalentnih veza unutar molekula vode. U čvrstom i kapljevitom stanju vode uslijed polarne osobine molekule vode postoje i elektrostatske Van der Waalsove kohezijske sile između molekula, koje su manje od vodikovih veza. [1]



## **2.2 Važnost vode**

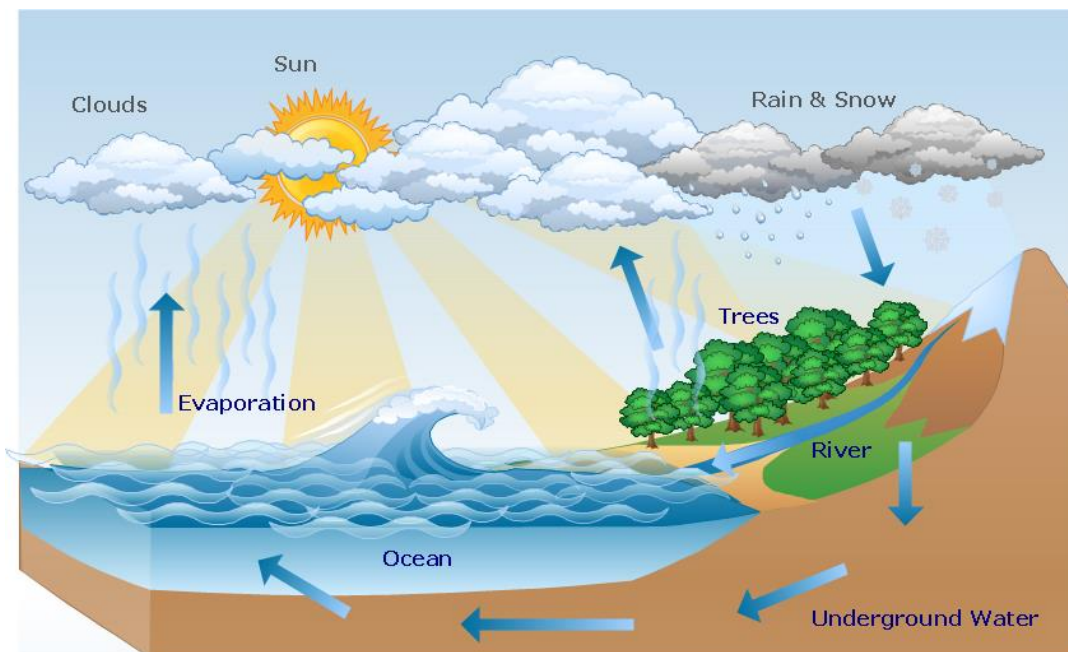
Važnost vode za održavanje života od izuzetnog je značaja. Ona je izvor cjelokupnog života na Zemlji i ima veliku ulogu, katkad i središnju, u Zemljinom sustavu. Svako živo biće, ma gdje bilo i što god radilo, ovisno je o vodi. Voda je potrebna za život, svaki dan, na svakom mjestu i na bezbroj načina. [2]

Voda je jedan od suštinskih elemenata okoliša i ondje se nalazi u četiri osnovna oblika: površinske slatke vode, podzemne vode, morska voda i para u atmosferi. S pravom se može reći da je voda s kisikom, ugljikom i dušikom, te sunčevom energijom osnovom života, tako da su ti činitelji na prvom mjestu.

U biosferi se nalazi u neprestanom kruženju. Hidrološki ciklus obuhvaća isparavanje, oborine, poniranje i otjecanje. S vodenih površina, tla i biljnog pokrova isparava se zbog djelovanja sunčeve energije i vjetra. U atmosferi se vodena para kondenzira i u obliku oborina ponovno vraća na Zemlju. U obliku oborina, na kopno padne 38.830 prostornih kilometara više nego što se s njega ispari u atmosferu.

Premda se zna da bez vode ne bi bilo života, mnogi će tek morati naučiti kako postupati najdragocjenijim elementom na planetu. Voda se mijenja iz krutog stanja u plinovito i tekuće stanje putem ciklusa kruženja vode u prirodi. Važni klimatski povratni efekti su promjene u vodenoj pari, oblacima, uvjetima visokog leda i snijega te na površini tla. Ljudi ovise o predviđanju oborina, evaporacije, toka vode, akumulacije vode, te ekstrema, kao što su suša i poplava, kako bi planirali način upravljanja, dobivanja i korištenja vode.

Voda je nepresušan prirodni resurs koji se ipak može regionalno i lokalno iscrpiti. U globalnim mjerilima danas se čovječanstvo suočava s pojavom prividnog nestajanja vode (nemogućnost korištenja) zbog velikog onečišćenja vodnih resursa. [3]



**Slika 2.** Hidrološki ciklus kruženja vode

Izvor: (<http://www.conceptdraw.com/How-To-Guide/picture/Hydrologic-cycle.png>)

Iz *Slika br.2* vidljivo je da voda u prirodi stalno kruži. Djelovanjem Sunca voda neprekidno isparava s golemih morskih površina. Nastalu vodenu paru vjetrovi odnose na kopno gdje u obliku oborina (kiša, snijeg, tuča, rosa, magla) pada na zemlju. Trećina te oborinske vode prodire dublje u Zemlju i akumulira se kao podzemna voda koja kao izvorska i bunarska ponovno izlazi na površinu. Trećina oborinske vode ponovno ispari, a trećina se potocima i rijekama vraća u more. Na taj način se kruženje vode u prirodi ponavlja tijekom godine 42 puta. U kružni tok uključuju se biljke, životinje i ljudi koji koriste vodu. [4]

Propadanje zemljinih ekosustava nesmanjeno se nastavlja pa se postavlja pitanje kada će briga o okolišu prerasti iz filozofije u način života i kada će se shvatiti da uništenje okoliša sigurno prije ili kasnije direktno ugroziti blagostanje u koje živimo. Prečesto se voda tretira kao neograničeno besplatno dobro. Ali nisu u pitanju samo količine, u područjima gdje su zalihe vode dostatne ili čak obilne, prijete im onečišćenje ili iscrpljivanje zbog povećane potražnje. Procjenjuje se da će do 2025. dvije trećine ljudi na Zemlji živjeti u područjima s umjerenim do jakim nedostatkom vode. Desetljeće od 2005.-2015. Proglašeno je međunarodnom dekadom akcije „Voda za život“. [3]

## 2.3 Otpadne vode

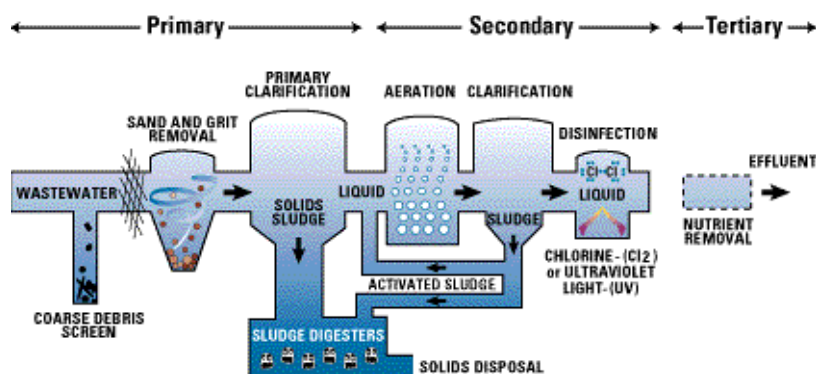
Otpadne vode su upotrijebljene vode iz naselja i industrije kojoj su promijenjena fizikalna, kemijska i biološka svojstva tako da se ne može koristiti u poljoprivredi niti u druge svrhe. Ova voda se odvodi kanalizacijom i vodi na postrojenja za pročišćavanje. Ona sadrži: onečišćenu vodu, „stranu vodu“ i kišnicu. Sve vode koje su iskorištene za nekakvu namjenu, bilo riječ o kućanskim, industrijskim ili poljoprivrednim vodama, potrebno je prikupiti, kao otpadnu vodu, te je na prikladan način obraditi i odvesti u prijemnike bez štetnih posljedica za okoliš i bez narušavanja prirodnih hidroloških ciklusa. Prijemnici mogu biti prirodne vode – rijeke, jezera, mora, ali i u nekim slučajevima veliki dio otpadne vode moguće je, uz određenu obradu, ponovno iskoristiti za prvobitne ili neke druge procese. Sustavi građevina, uređaja, cijevi i kanala kojima se prikupljaju, obrađuju i ispuštaju otpadne vode nazivaju se kanalizacijskim sustavima.

Uobičajena je podjela otpadnih voda prema podrijetlu na:

- kućanske;
- industrijske;
- oborinske.

Ponekad se, zbog svojih pojava oblika razmatra i skupina voda koja se može odvojiti od industrijskih i nazvati trećom skupinom otpadnih voda prema podrijetlu: poljoprivredne otpadne vode.

Zbog različitog sastava gore navedenih otpadnih voda razlikuju se i materijali koji će biti primijenjeni u izgradnji sustava za odvodnju različitih tipova otpadnih voda.  
[3]



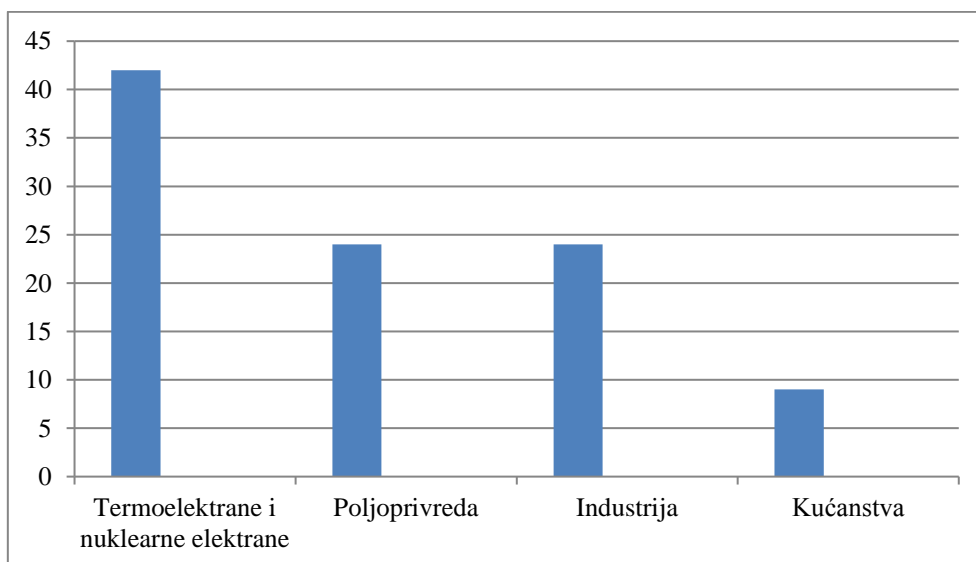
**Slika 3.** Shematski prikaz konvencionalnog pročišćaća otpadnih voda

Izvor: (<http://www.sheffy6marketing.com/uploads/images/trmt%20schematic%204.gif>)

## 2.3 Karakteristike otpadnih voda

Fizikalni, kemijski i biokemijski sastav otpadnih voda je također ovisan o mnogobrojnim faktorima, između ostaloga i o potrošnji vode po osobi u kućanstvu, tipovima industrijskih otpadnih voda i ostalih, tzv. tuđih voda (oborinske, podzemne, drenažne) koje nekontrolirano ulaze u sustav.

Fizikalne karakteristike otpadnih voda koje utječu na hidrauličko konstruiranje cjevovoda su slične karakteristikama pitke vode, međutim, agresivnost takvih voda može bitno odstupati od obične vode. Može doći do intenzivnog obrastanja stijenki mikroorganizmima, čiji produkti mogu biti korozivni po stijenke sustava, stvaranja anaerobnih uvjeta u sustavu što pogoduje razvoju drugih agresivnih tvari npr. sumporovodika, koji je korozivan na većini površina. Otpadne vode u prosjeku imaju i povećanu temperaturu te se tako ubrzavaju procesi korozije materijala. Sustavi za odvod i obradu otpadnih voda mogu biti izvori za različite tipove onečišćenja okoliša – npr. emisije kemikalija, čestica, aerosola, mikroorganizama, neugodnih mirisa. Svaki od njih trebao bi biti kontroliran i održavan unutar zakonski predviđenih granica. U navedenom grafu prikazan je udio sektora po količini proizvodnje otpadnih voda u SAD, ali on se može primijeniti i za većinu visokorazvijenih država. [3]



**Graf 1.** Udio sektora u stvaranju otpadnih voda (Izraženo u %)

(Izradio: autor. Izvor: Z. Jurac: *Otpadne vode*; str. 65.)

## 2.4 Pročišćavanje otpadnih voda

Procesi pročišćavanja otpadnih voda dijele se prema tvarima koje treba ukloniti iz vode, a prema svojim značajkama procesi mogu biti fizikalni, kemijski, fizikalno-kemijski i biološki.

Tako se npr. grube nečistoće uklanjaju fizikalnim, tj. mehaničkim procesima (preko rešetaka, sita), suspendirane tvari također fizikalnim procesima (taloženjem, isplivavanjem, cijedenjem), koloidne tvari primjenom kemijskih procesa (koagulacija, flotacija), otopljene organske tvari se najčešće uklanjaju biološkim postupcima, ali i fizikalno-kemijskim, a otopljene anorganske tvari fizikalno-kemijskim procesima (ionska izmjena, reverzna osmoza, elektrodijaliza).[1]

Najčešće primjenjivani postupci i radnje za uklanjanje otpadnih tvari iz vode prikazani su u tablici:

**Tablica br. 1.** *Postupci i radnje za uklanjanje otpadnih tvari iz vode*

Onečišćivač	Postupci i radnje
Raspršene tvari	rešetanje i usitnjavanje, taloženje, cijedenje, isplivavanje, zgrušavanje, alternativni postupci
Biorazgradive organske tvari	aktivni mulj, prokapnici, okretni biološki nosači, lagune, fizikalno-kemijski postupci (koagulacija, flokulacija), membranski postupci, alternativni postupci
Dušik	nitrifikacija-denitrifikacija, ionska izmjena, alternativni postupci
Fosfor	kemijsko obaranje, zgrušavanje vapnom, biološki postupci, alternativni postupci
Postojane organske tvari	adsorpcija aktivnim ugljenom, ozonizacija, alternativni postupci
Otopljene anorganske tvari	ionska izmjena, membranski postupci, elektrodijaliza
Teške kovine	kemijsko obaranje, ionska izmjena, alternativni postupci
Patogeni mikroorganizmi	Kloriranje, ozonizacija, UV zračenje

(Izradio: autor. Izvor: Tedeschi 1997.)

Ovisno o količini i sastavu otpadne vode, kao i o zahtijevanoj kakvoći otpadne vode na mjestu ispuštanja te o načinu zbrinjavanja mulja, na uređajima za čišćenje otpadne vode primjenjuju se različiti postupci pročišćavanja. Oni se najčešće razvrstavaju kao prethodno čišćenje (preliminarno), prvi stupanj čišćenja (primarno čišćenje), drugi stupanj čišćenja (sekundarno) i treći stupanj čišćenja (tercijarno). U *Tabela 2.* prikazana je podjela postupaka pročišćavanja prema navedenom redoslijedu: [1]

**Tablica br. 2** Podjela postupaka pročišćavanja prema redoslijedu

Prethodno	Prvi stupanj	Drugi stupanj	Treći stupanj
Rešetanje Usitnjavanje Uklanjanje pijeska i masnoća	Uklanjanje raspršene tvari - taloženje - isplivavanje - cijeđenje na mikro-sitima	Uklanjanje biorazgradive tvari - biološki postupci - fizikalno-kemijski postupci	Uklanjanje dušika i fosfora  Uklanjanje postojane organske tvari  Uklanjanje teških metala i otopljene anorganske tvari

(Izradio: autor. Izvor: *Tedeschi 1997.*)

Pročišćavanje otpadnih voda presudan je faktor pri održavanju i poboljšavanju kakvoće prirodnih vodnih sustava. Da bi se njihova kakvoća održavala, uvedeni su propisi (*Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99*) u kojima su određeni ciljevi, odnosno zahtjevi pojedinih stupnjeva pročišćavanja otpadnih voda:

- "Prethodni stupanj pročišćavanja" je radnja i postupak kojima se iz otpadnih voda uklanjaju krupne raspršene i plutajuće otpadne tvari.
- "Prvi stupanj pročišćavanja" je primjena fizikalnih i/ili kemijskih postupaka čišćenja otpadnih voda kojima se iz otpadne vode uklanja najmanje 50% suspendirane tvari, a vrijednost BPK<sub>5</sub> smanjuje barem za 20% u odnosu na vrijednosti ulazne vode (influenta).

- "Drugi stupanj pročišćavanja" je primjena bioloških i/ili drugih postupaka čišćenja kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija suspendirane tvari i BPK<sub>5</sub> influenta za 70 do 90%, a koncentracija KPK (kemijska potrošnja kisika) za najmanje 75%.
- "Treći stupanj pročišćavanja" je primjena fizikalno-kemijskih, bioloških i drugih postupaka, kojima se u otpadnim vodama smanjuje koncentracija hranjivih tvari influenta za najmanje 80%, odnosno uklanjaju i drugi posebni pokazatelji otpadnih tvari, u granicama vrijednosti koje nije moguće postići primjenom drugog stupnja čišćenja.
- "Odgovarajući stupanj pročišćavanja" je primjena bilo kojeg postupka čišćenja ili način ispuštanja voda kojima se u ispuštenim vodama (efluent) i u prirodnom prijemniku postižu propisane dopuštene vrijednosti za utvrđene pokazatelje. [9]

Prema podrijetlu, vrsti i sastavu otpadnih voda razlikuju se uređaji za pročišćavanje gradskih procesnih/komunalnih otpadnih voda, voda iz industrijskih pogona te otpadnih voda iz drugih sustava odvodnje.

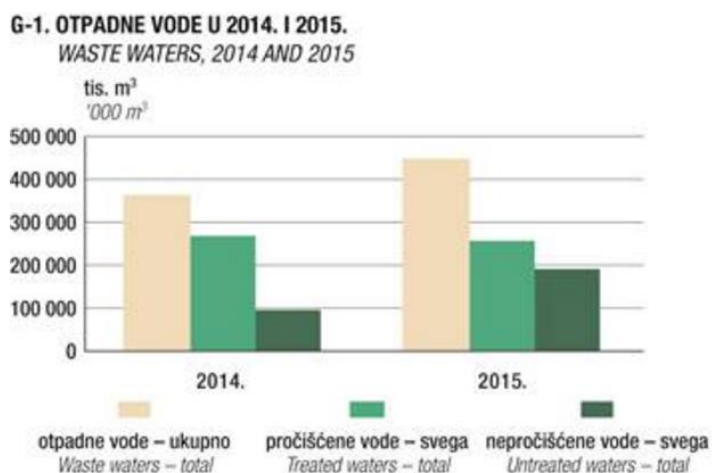
Pročišćavanjem otpadnih voda, uz dobivenu pročišćenu vodu na uređaju nastaju i ostali produkti, kao što su krutine, mulj i plin. Njima je potrebno pridati posebnu pozornost pri odlaganju u okoliš, a posebno mulju, zbog njihova mogućeg štetnog djelovanja na ekosustav i ljudsko zdravlje. Iz tog razloga, u pravilu se na uređajima za pročišćavanje ugrađuju dvije tehnološke linije – linija otpadne vode i linija mulja. [9]

## 2.4 Otpadne vode u Hrvatskoj

Voda kao uvjet opstanka čovjeka na našoj planeti ima najveći značaj, jer bez vode ne bi bilo života. U posljednje vrijeme sve je više ugrožava svojim djelovanjem (industrija) pa je došlo vrijeme da joj se posveti velika pažnja kako bi se kontroliralo što više njezino negativno djelovanje te s druge strane da se sačuvaju njezina pozitivna svojstva u odnosu na čovjeka kako bi opstao. [3]

Kako bi imali uvid u stupanj onečišćenja vode u Hrvatskoj vidi se iz *Tablica 3.* i *Slika br. 4*

U 2015. ukupna količina otpadnih voda iznosila je 447 872 000 m<sup>3</sup>, što je povećanje u odnosu na 2014. za 23%. Od ukupne količine otpadnih voda 333 114 000 m<sup>3</sup> činile su vode iz kućanstava i gospodarskih djelatnosti (povećanje za 40%), dok se 114 758 000 m<sup>3</sup> odnosilo na ostale vode (padaline i dr.). U 2015. bilo je 256 690 000 m<sup>3</sup> pročišćenih otpadnih voda, što je 4% manje od ukupne količine pročišćenih otpadnih voda u odnosu na prethodnu godinu. U 2015. bio je nastavljen pozitivan trend povećanja kvalitete pročišćavanja koji je bio izražen u povećanju udjela prvostupanjskog pročišćavanja (za 3%) i trećestupanjskog (za 55%). Iz strukture ispuštanja otpadnih voda vidi se da ih se najviše ispuštalo u vodotoke 96% nepročišćenih i 77% pročišćenih otpadnih voda. [5]



**Slika 4.** Otpadne vode u 2014./2015. (Izvor: DZS (28.8.2016))

([http://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2016/06-01-03\\_01\\_2016.htm](http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2016/06-01-03_01_2016.htm))



**Tablica br. 3.** Podrijetlo, pročišćavanje i ispuštanje otpadnih voda u RH

<b>Otpadne vode - ukupno</b>	<b>2014</b>	<b>2015</b>
Iz kućanstva	363 353	442 872
Iz gospodarskih djelatnosti	175 708	247 221
Ostale vode	62 351	85 843
<b>Pročišćene otpadne vode ukupno</b>	268 002	256 690
Prvostupanjski	193 225	198 285
Drugostupanjski	60 257	35 941
Trećestupanjski	14 520	22 464
<b>Ispuštene otpadne vode ukupno</b>		
Nepročišćene vode – svega	95 351	191 182
U podzemne vode	2 695	1 789
U vodotoke	85 124	184 246
U akumulacije	-	-
U jezera	-	-
U more	7 532	5 147
<b>Pročišćene vode – svega</b>	268 002	256 690
-Ispuštene		
U podzemne vode	432	1 516
U vodotoke	212 630	199 342
U akumulacije	18	22
U jezera	-	-
U more	54 922	55 810

(Izradio: autor. Izvor: Državni zavod za statistiku; Javna odvodnja u 2015.)

## 2.5 Dušik i spojevi dušika u otpadnim vodama

Dušik je bezbojan plin bez mirisa, koji je uglavnom nereaktivan pri normalnoj temperaturi. Dušik se najviše upotrebljava za proizvodnju umjetnih gnojiva za što se koristi 85% svjetske proizvodnje, a ostatak se koristi u raznim granama industrije. U prirodi se pojavljuje pretežno u elementarnom stanju, vulkanskim ekshalacijama, mineralnim vodama itd. Vezan dolazi u prirodi u obliku nitrata i nitrita, amonijaka te mnogih organskih spojeva. Dušik se dosta teško spaja s drugim elementima, ne gori i ne podržava gorenje. [6]

### 2.5.1 Nitrati

Nitrati su anioni koji pripadaju anorganskim onečišćujućim tvarima. Iako nisu sami po sebi toksični, oni uzrokuju probleme u okolišu samo ako se tamo nalaze u velikim količinama.

Nitratni ion pripada poliatomskim ionima ( $\text{NO}_3^-$ ), a sastoji se od središnjeg atoma dušika (N) okruženog trima atomima kisika (O) koji su identično vezani na dušikov atom. Nitrati sami po sebi nisu toksični, ali uneseni u organizam ljudi i životinja putem hrane mogu prouzročiti nitratnu toksikozu koja se odvija u jetri gdje se nitrati metaboliziraju u nitrite. Nitriti oksidiraju atome željeza u hemoglobinu te na tako  $\text{Fe}^{2+}$  postaje  $\text{Fe}^{3+}$  koje nije moguće vezati na kisik. Visoka koncentracija nitrata u otpadnoj vodi je pokazatelj završnog stupnja stabilizacije biološkog otpada ili jako nagnejenih polja. Nitrati se u otpadnoj vodi određuju spektrofotometrijski.

Nitrati su sastojci umjetnih gnojiva koja se koriste u ekstenzivnoj poljoprivredi. Za vrijeme rasta biljke nitrati se apsorbiraju kroz sustav korijenja u biljku, no nakon žetve razgradnjom ostataka biljke otpuštaju se u tlo, a ispiranjem kišom dospiju u kopnene vodotoke, precipitacijom ulaze u podzemne vode. Povećanjem koncentracije nitrata u vodotokovima dolazi do pojave povećanog rasta algi, posebice fitoplanktona. Ta pojava naziv se eutrofikacija.[6]

### 2.5.2 Eutrofikacija

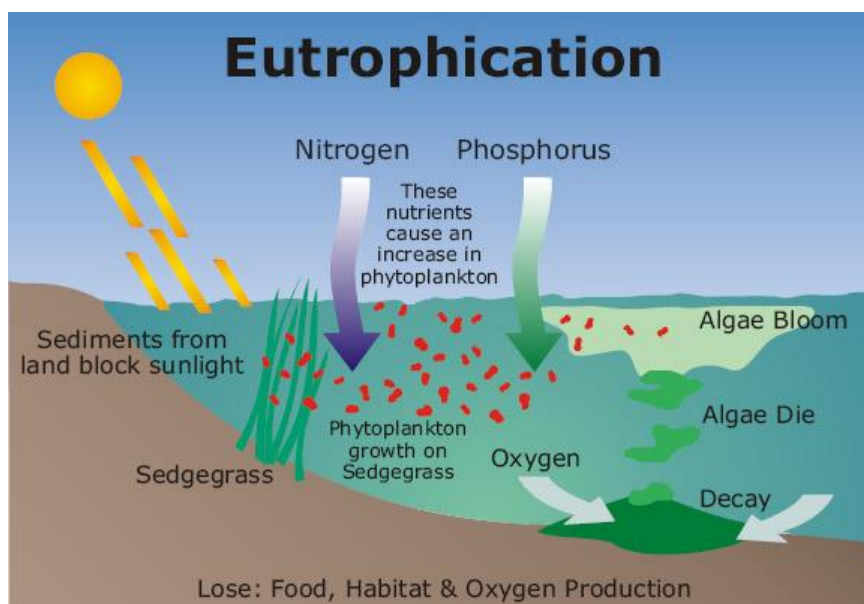
Eutrofikaciju možemo definirati kao proces povećanog prihranjivanja (unošenja hranjivih spojeva) nekog vodenog ekosistema: mora, slatkih voda ili ušća. Cvjetanje vode je posljedica eutrofikacije vode, kada uglavnom uslijed ljudskih djelatnosti dolazi do prevelike koncentracije vodenih biljaka, najčešće algi, što ima negativne posljedice po vodeni živi svijet.

Eutrofikacija započinje tako što s polja i drugih agroekosistema gnojiva dospijevaju (obično ispirana kišom) u vodu. Gnojiva su bogata fosfatima i nitratima, koji su inače ograničavajući faktor bujanja života u vodi. Uz višak ovih soli, biljke,

posebno alge, često počinju bujati. Tada se povećava i broj uginulih algi, koje tada razlažu saprofiti pri čemu se troši kisik. Tako opada koncentracija kisika u vodi i samim time dolazi do gušenja i masovnog pomora vodenih organizama koji kisik troše u procesu disanja.

U uvjetima smanjene koncentracije kisika ili čak, anaerobnim uvjetima (kada kisika nema uopće), samo razlaganje neće biti potpuno, pa se stvaraju produkti razlaganja koji vodi daju neugodan miris i lošiju kvalitetu. Takva voda ne može se koristiti za piće i može uzrokovati uginuće stočnih grla ako se koristi kao pojilište. Osim gnojiva koja potječu s agroekosistema, eutrofikaciju uzrokuju i otpadne vode iz prehrambene industrije ili kanalizacijske vode iz gradova, kao i sve otpadne vode bogate mineralnim i organskim materijama. Eutrofikacija može biti prirodna i antropogena.

Navedeni primjer u prethodnom tekstu navodi antropogenu eutrofikaciju, a prirodna eutrofikacija nastaje uslijed prirodnih procesa koji se odvijaju u svakom vodenom ekosistemu (izumiranja organizama, prirodne sukcesije). To je proces mijenjanja životne sredine pod utjecajem živog svijeta.



**Slika 5.** Shematski prikaz eutrofikacije jezera

Izvor:

([http://sachinkbiology11.weebly.com/uploads/2/8/6/7/28676383/8180246\\_orig.jpg](http://sachinkbiology11.weebly.com/uploads/2/8/6/7/28676383/8180246_orig.jpg))

### 2.5.3 Nitriti

Nitriti u otpadnim vodama su međuprodukt u biokemijskom procesu oksidacije amonijaka u nitrata. Nitriti mogu biti oksidirani ili reducirani, a produkt ovisi o redukcijskom sredstvu ili oksidansu te njegovoj snazi. Ako se nalaze u površinskim vodama oni vrlo brzo oksidiraju u nitratne spojeve. Ako nema njihovog prisustva to znači da su se oksidirali u nitrata ili su se reducirali bakterijskim putem npr. rod bakterija *Nitrobacter* ili *Nitrosomonas* u amonijak. Nitrite također određujemo spektrofotometrijski.

### 2.5.4 Amonijak

Amonijak je jedan od dušikovih spojeva u otpadnoj vodi. Spoj je dušika i vodika kemijske formule  $\text{NH}_3$ . Pri normalnoj temperaturi i tlaku je bezbojan plin, oštrog i karakterističnoga mirisa te je lako topljiv u vodi. Toksičan je za živi svijet, ali je i korozivan za pojedine materijale.

U kućanskim otpadnim vodama 60% dušika nalazi se u obliku amonijaka, a 40% u organskom obliku. Amonijak se nalazi kao plin otopljen u vodi te je u ravnoteži s amonijevim ionom ( $\text{NH}_4^+$ ), što ovisi o pH-vrijednosti i temperaturi vode. Amonijak, kao i organski dušik, nisu poželjni u vodi jer troše kisik za svoju oksidaciju. Amonijak može biti otrovan za neke ribe i druge vodne organizme, a osim toga je i korozivan. Amonijak je pokazatelj da je onečišćenje dušikovim spojevima svježije. Prisutnost amonijevih iona i amonijaka indikator je mikrobne razgradnje organskih tvari koje sadržavaju dušik. U površinskim vodama amonijak se pojavljuje u malim količinama u vrijeme vegetacije. Ako u vodi postoje bakterije koje nitrificiraju, one amonijak prevode u nitratne ione. U takvim vodama opada sadržaj amonijaka, a raste sadržaj nitrata. [7]

Naglo povećanje amonijaka u vodi znak je da je ona onečišćena industrijskim vodama koje su „bogate“ raznim amonijevim solima i amonijem hidroksidom. Za određivanje amonijaka u vodi služi kolorimetrijski postupak Nesslerovim reagensom. Amonijak u vodi određuje se i Wagnerovom metodom, također se određuje spektrofotometrijski. [7]

### 2.5.5 Ukupni dušik

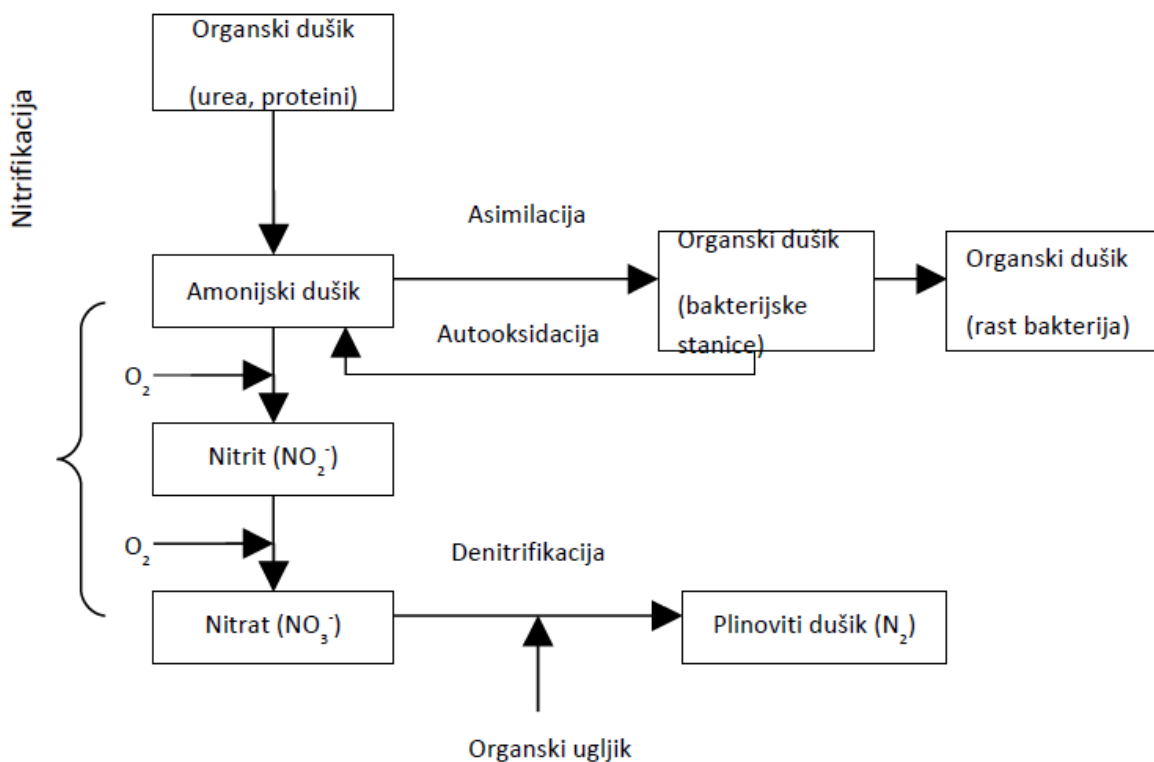
Ukupni dušik u vodi čini zbroj dušikovih spojeva. Tu nije obuhvaćen plinoviti dušik otopljen iz zraka. Dušik u otpadnoj vodi potječe:

1. Iz nitritnih iona
2. Iz nitratnih iona
3. Iz amonijevih iona
4. Iz organskih spojeva s dušikom

Ukupni dušik uključuje spojeve poput peptida, proteina, nukleinskih kiselina. U anorganski dušik ubrajaju se spojevi nitrata, nitrita i amonijaka. Za određivanje dušika u vodi vrlo često se primjenjuje Kjeldahlova metoda, koja se zasniva na određivanju ukupnog organskoga i amonijačnog dušika u vodama. Metoda se sastoji u tome da se svi prisutni oblici dušika prevode u amonijak digestijom s kalijevim sulfatom i sulfatnom kiselinom uz selenijev dioksid kao katalizator. Slobodni amonijak također se prevodi u amonijak. Nastali amonijak određujemo također spektrofotometrijski. [7]

## 2.6 Biološko uklanjanje dušika

Organski dušik se biološkim procesom može ukloniti na dva načina. Asimilacijom organskog dušika - odvija se kada  $\text{NH}_4\text{-N}$  nije dostupan i kada je neovisan o koncentraciji otopljenog kisika te razgradnjom organskog dušika do plinovitog dušika - odvija se u nedostatku kisika i tada se nitriti ili nitrati koriste kao akceptor elektrona u respiratornom lancu. [8]



**Slika 6.** Shematski prikaz uklanjanja dušika biološkim postupkom

Izvor: (Tchobanoglous, 2003)

## 2.7 Nitrifikacija

Nitrifikacija je dvostupanjski aeroban postupak obrade u kojem se odvija oksidacija amonijaka u nitrat preko nitrita. Ugljikov dioksid i amonijak nastaju u otpadnoj vodi hidrolizom složenih organskih sastojaka, kao što su bjelančevine ili aminokiseline otopljene u vodi ili je amonijak nastao endogenom respiracijom stanične biomase.

Potreba za uklanjanjem amonijaka proizlazi iz njegovog utjecaja na :

- koncentraciju otopljenog kisika i njegove toksičnosti prema fauni vodotokova,
- eutrofikaciju vodotokova,
- podzemne vode, jer je maksimalna koncentracija nitrata u vodi za piće propisana pravilnikom.

Nitrificirajuće bakterije mogu provoditi nitrifikaciju autotrofno, heterotrofno ili miksotrofno. Osnovna razlika je u načinu dobivanja energije koju mikroorganizmi upotrebljavaju za rast i razmnožavanje. [8]

Nitrifikacija je proces koji uključuje dvije grupe bakterija:

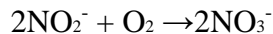
- *Nitrosomonas* – amonijak oksidirajuće bakterije koje energiju potrebnu za rast dobivaju oksidacijom amonijaka do nitrita. Pripadaju rodovima : *Nitrosomonas sp.*, *Nitrosococcus sp.*, *Nitrosospira sp.*, *Nitrosolobus sp.* i *Nitrosovibrio sp.* [8]

Amonijak oksidirajuće bakterije oksidiraju amonijak do nitrita prema reakciji:



- *Nitrobacter* – nitrit oksidirajuće bakterije koje energiju potrebnu za rast i razmnožavanje dobivaju oksidacijom nitrita do nitrata. Pripadaju rodovima : *Nitrobacter sp.*, *Nitrococcus sp.*, *Nitrospina sp.* i *Nitrospira sp.* [8]

Nitrit oksidirajuće bakterije oksidiraju nitrite do nitrata:



Ukupna reakcija oksidacije amonijaka do nitrata:



Prema gore navedenim reakcijama oksidacije potreba kisika za oksidaciju amonijaka u nitrit iznosi 3,43 g O<sub>2</sub>/g N, a za oksidaciju nitrita u nitrat 1,14 g O<sub>2</sub>/g N, tako da je za potpunu oksidaciju amonijaka potrebno je 4,57 g O<sub>2</sub>/g N.

Na proces nitrifikacije utječe niz čimbenika okoline: kakvoća otpadne vode, temperatura, koncentracija otopljenog kisika, pH vrijednost vodenog okoliša, prisustvo toksičnih sastojaka, alkalitet vodenog okoliša te vrste mikroorganizama.

Optimalna pH vrijednost vodenog okoliša za nitrifikaciju je oko 7,2, temperatura između 25 – 30°C, koncentracija otopljenog kisika 3-7 mg O<sub>2</sub>/l. Visoke koncentracije otopljenog kisika ne utječu znatno na stopu nitrifikacije, dok niske koncentracije otopljenog kisika znatno smanjuju stopu nitrifikacije. Koncentracija otopljenog kisika mora biti dovoljna da bi prilikom rasta nitrifikanta limitirajući faktor rasta bila samo koncentracija otopljenog amonijaka. [8]

Nitrificirajuće bakterije osjetljive su na dosta organskih i anorganskih spojeva te su se zbog toga pokazali kao dobri indikatori toksičnih spojeva u niskim koncentracijama (Blum i Speece, 1991). Metali su također inhibitori za nitrifikante i dokazana je inhibicija pri koncentracijama od 0,25 mg/L Ni, 0,25 mg/L Cr i 0,10 mg/L Pb. [8]

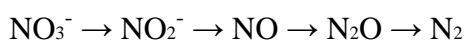


## 2.7 Denitrifikacija

Denitrifikacija je biološka redukcija nitrata u dušik. Ona je sastavni dio biološkog uklanjanja dušika koji obuhvaća nitrifikaciju i denitrifikaciju.

Denitrifikacija je proces disimilacijske redukcije jednog ili oba iona dušikova oksida ( $\text{NO}_3^-$  ili  $\text{NO}_2^-$ ) do plinovitog oksida (NO ili  $\text{N}_2\text{O}$ ) i zatim do plinovitog dušika. [7]

Redukcija nitrata obuhvaća sljedeće korake:



Denitrifikacija se provodi pri anaerobnim ili pri anoksičnim uvjetima kada su prisutni nitrati. Ovaj proces provodi veliki broj bakterija (fakultativno anaerobne ili anaerobne bakterije) iz rodova: *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Moraxella*, *Thiobacillus*, *Klebsiella* i dr. (Pike i sur., 1971).

Glavni cilj denitrifikacije je uklanjanje nitrata biološkim putem. Zbog toga je bitno osigurati dovoljno izvora ugljika koji služi kao elektron donor u reakcijama uklanjanja nitrata. [8]

## 2.8 Uklanjanje dušika pomoću nitrifikacije i denitrifikacije

Za proces nitrifikacije je potreban kisik, dok za provođenje denitrifikacije nije. Zbog tog zahtijeva je očito da ta dva procesa trebaju biti prostorno ili vremenski odvojeni. U praksi se nitrifikacija i denitrifikacija provode na različite načine. [8]

- U istom reaktoru naizmjeničnim uključivanjem i isključivanjem aeriranja da bi se ostvarili aerobni, odnosno anaerobni uvjeti
- U dva reaktora od kojih je jedan aeriran, a drugi nije
- U reaktoru tipa Carousel koji predstavlja reaktor s čepolikim tokom uz aeriranje samo u jednom dijelu reaktora što omogućuje stvaranje aerobnih i anoksičnih uvjeta [8]



**Slika 7.** Uklanjanje dušika aeriranjem i biofilmom; Izvor: ESE magazine

(<https://esemag.com/wastewater/biological-nitrogen-removal-using-fixed-biofilm/>)

### **3. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Cilj istraživanja je utvrditi koncentracije dušika te njegovih spojeva u otpadnim vodama metodama koje se koriste u laboratorijima na pročištaču otpadnih voda. Tim postupcima istražujemo koncentracije u uzorcima otpadne vode kao što su nitriti, nitrati, amonijak, ukupni dušik. Količine dopuštenih tvari moraju odgovarati dopuštenim graničnim vrijednostima za dušikove spojeve kako bi se one sigurno mogle ispuštati u recipijent, te kako bi bile sigurne za okoliš.

## 4. MATERIJALI I METODE

U radu su obrađeni materijali koji su preuzeti iz laboratorija Pročištača otpadnih voda Čakovec, kao što su norme i laboratorijske metode kojima se provode analize otpadnih voda na dušične spojeve. Metode u radu su ispitane i provedene u laboratoriju pročištača otpadnih voda te su rezultati upisani u grafove i tablice.

### 4.1 Određivanje nitrata

UV – spektrofotometrijska metoda (rang 0.0 – 10.0 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup> -N)

*Broj metode na spektrofotometru:* br. 1

*Instrument:*

Spektrofotometar:

- proizvođač: HACH
- model: DR 4000 U

*Kemikalije:*

a) 1 M HCl

U odmjernu tikvicu od 500 ml uliti približno 200 ml demi vode. Odmjeriti 42,68 ml konc.

HCl u menzuru, prebaciti u odmjernu tikvicu te nadopuniti demi vodom do oznake.

*Postupak:*

U Erlenmayerovu tikvicu od 100 ml odmjeriti 50 ml uzorka, dodati 1 ml 1 M HCl i promiješati. Zatim je potrebno izmjeriti apsorbanciju na 220 nm (UV područje) u odnosu na slijepu probu. Na zaslonu spektrofotometra se automatski očitava koncentracija nitrata u mg/L  $\text{NO}_3^-$  - N.



**Slika 8.** Hach spektrofotometar korišten za ovu metodu (Izvor: autor)

## 4.2 Određivanje nitrita

Određivanje kolorimetrijski sa sulfatnom kiselinom ( rang 0.00 – 0.05 mg/L  $\text{NO}_2^-$  - N)

*Broj metode na spektrofotometru:* br 2

*Referentni dokument:* Standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti, Beograd, 1990.

*Instrument:*

Spektrofotometar:

- proizvođač: HACH
- model: DR 4000 U

*Kemikalije:*

a) EDTA –titrival 0.01 M

- *osnovna otopina*- titrival 0.1 M EDTA prebaciti u odmjernu tikvicu od 1000 ml i nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake.

- *radna otopina*- 100 ml 0.1 M EDTA odmjeriti u odmjernu tikvicu od 1000 ml i nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake.

b) Sulfanilna kiselina

Otopiti 3 g sulfanilne kiseline ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4\text{H}_2\text{O}$ ) u 350 ml vruće demineralizirane vode i ohladiti. Prebaciti u odmjernu tikvicu od 500 ml, dodati 100 ml konc. HCl te nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake.

c)  $\alpha$ -naftil-amin

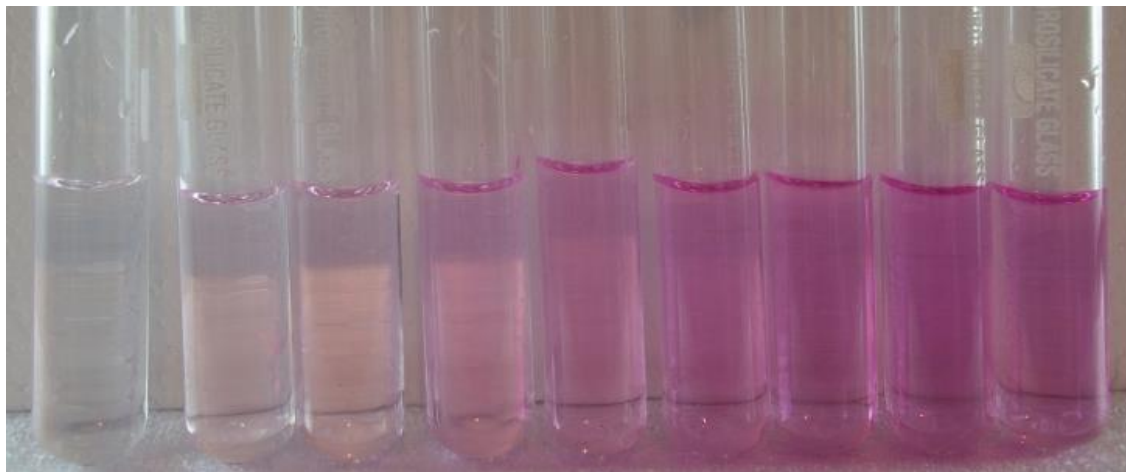
Otopiti 3 g 1-naftilamin ( $C_{10}H_7N$ ) u demineraliziranoj vodi i prebaciti u odmjernu tikvicu od 500 ml. Dodati 5 ml konc. HCl i nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake. Nakon tjedan dana može promijeniti boju te mu treba izdvojiti nastali talog, ali je još uvijek upotrebljiv.

*Postupak:*

Odmjeriti u Erlenmayer tikvicu 50 ml uzorka i dodati:

- 1) 1 ml EDTA
- 2) 1 ml sulfanilne kiseline
- 3) 1 ml  $\alpha$ -naftil-amin

Uzorak se ostavi stajati 10 minuta da se razvije ružičasta boja. Boju od prisustva nitrita, odnosno koncentraciju u mg/L  $NO_2^-$  - N koja se pojavi na zaslonu spektrofotometra, mjeriti na 520 nm u odnosu na slijepu probu. Ako se uzorak ne oboji u ružičastu boju ne vrši se mjerenje.



**Slika 9.** Epruvete s različitim količinama nitrita u sebi; s lijeva na desno, najmanje – najviše

Izvor: ([http://archive.iorodeo.com/sites/default/files/imagecache/product\\_full/nitrate\\_assay\\_5\\_0.jpg](http://archive.iorodeo.com/sites/default/files/imagecache/product_full/nitrate_assay_5_0.jpg))

### 4.3 Određivanje amonijaka

Spektrofotometrijski sa Na-nitroprusidom: (rang 0.0 – 1.6 mg /L  $\text{NH}_3 - \text{N}$ )

(rang 0.0 – 0.2 mg /L  $\text{NH}_3 - \text{N}$ )

Broj metode na spektrofotometru: br. 9 za rang 0.0-1.6 mg/L  $\text{NH}_3\text{-N}$

br. 10 za rang 0.0-0.2 mg/L  $\text{NH}_4^+$

Referentni dokument: Norma HRN ISO 7150-1:1998

Instrument:

Spektrofotometar:

- proizvođač: HACH
- model: DR 4000 U

Kemikalije:

a) Salicilat – citratna otopina

52,0 g Na-salicilata i 52,0 g trinatrij-citrat dihidrata otopiti u 320 ml demineralizirane vode (dobije se žuti štiš).

U to dodati 0,388 g Na-nitroprusida (otopina postane još tamnija).

b) Otopina reagensa

16 g NaOH otopiti u 200 ml demi vode, kad se ohladi na sobnu temperaturu dodati 1 g Na-diklorizo-cijanourata (izosan). Nakon potpunog otapanja prenijeti u odmjernu tikvicu od 500 ml i nadopuniti demineraliziranom vodom do oznake.



*Postupak:*

Odmjeriti u odmjernu tikvicu od 50 ml:

40 ml uzorka (za SP 40 ml destilirane vode).

Dodati:

- 1) 4 ml salicilat-citratne otopine
- 2) 4 ml otopine reagensa.

Nadopuniti destiliranom vodom do oznake te promućkati.

Uzorak se ostavi stajati najmanje 1 sat, a najviše 3 sata na sobnoj temperaturi. Nakon što se stajanjem razvije boja izmjeriti apsorbanciju na 655 nm u odnosu na slijepu probu. Na zaslonu spektrofotometra automatski se pojavi vrijednost koncentracije amonijaka izražena u mg/L.



**Slika 10.** Erlenmeyerove tikvice s različitim koncentracijama amonijaka; boja izražena na ulaznoj otpadnoj vodi (Izvor: autor)

#### 4.4 Određivanje ukupnog dušika

Metoda digestije kalijevim persulfatom i određivanje sa 2,6 dimetilfenolom  
(rang 0.0 – 4.0 mg/L NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - N)

*Referentni dokument:* Standard Methods, 1995.g., poglavlje 4500-N D.

*Instrument:*

Spektrofotometar:

- proizvođač: HACH
- model: DR 4000 U

*Kemikalije:*

a) Kalij-persulfat, u prahu

b) 5 M NaOH

50 g granula NaOH otopiti u demi vodi, ohladiti i nadopuniti do 250 ml demi vodom.

c) Smjesa sumporne i fosforne kiseline

500 ml sumporne kiseline gustoće 1,84 g/mol pomiješati sa 500 ml fosforne kiseline gustoće 1,71 g/mol.

d) Otopina 2,6-dimetilfenola

0.12 g 2,6-dimetilfenola otopiti u 100 g koncentrirane octene kiseline.

*Postupak:*

U kivete izvagati 440 mg kalij-persulfata. U iste odmjeriti 5,0 ml uzorka vode i dodati 1 ml 5.0 N NaOH. Začepiti, promiješati i staviti u COD-reaktor na temperaturu od 150°C da se kuha 60 minuta.



**Slika 11.** COD reaktor korišten za navedenu metodu (Izvor: autor)

Nakon što se ohlade na sobnu temperaturu potrebno je odrediti koncentraciju dušika u obliku nitrata sa 2,6-dimetilfenolom na sljedeći način:

U čiste kivete odmjeriti 7,5 ml smjese sumporne i fosforne kiseline.

Dodati:

- 1 ml digestirane otopine uzorka
- 1 ml otopine 2,6-dimetilfenola.

Začepiti, promiješati i nakon 20 minuta izmjeriti apsorbanciju na 324 (510) nm u odnosu na slijepu probu. Na zaslonu spektrofotometra automatski se pojavi vrijednost koncentracije dušika izražene u mg/L  $\text{NO}_3^{2-}$  - N.

## 5. REZULTATI

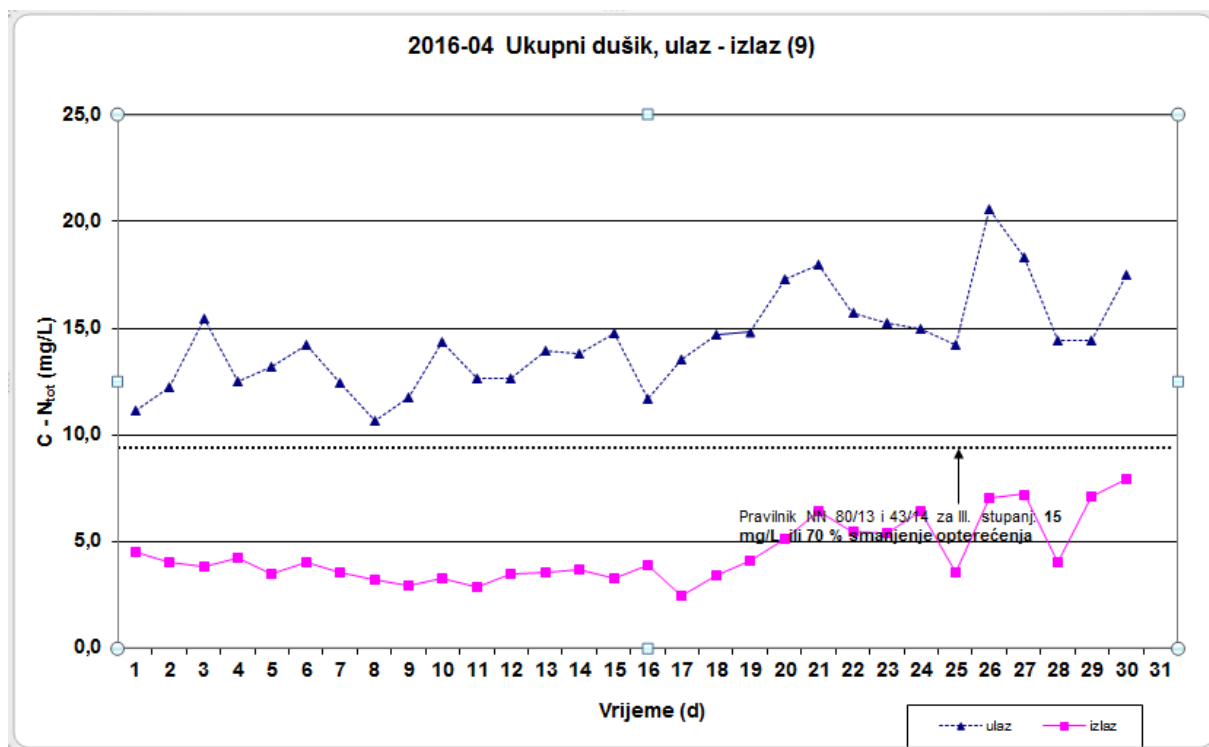
Rezultati ovih ispitivanja prikazani su grafički i tablično, a odnose se na metode određivanja nitrata, ukupnog dušika, amonijaka tijekom 4. mjeseca 2016. godine. Mjerenja su se pratila svaki dan te se unos podataka vršio u programu MS Excel. Dušikovi spojevi mjereni su na ulazu i izlazu te upisani u tablicu. Ukupni dušik,  $\text{NH}_4$  i  $\text{NO}_3^-$  prikazani su grafički te prema dobivenim rezultatima i parametrima vidljive su kretnje po danima.

**Tablica br. 4.** *Ulazni i izlazni parametri za dušik u periodu od 1.4.2016 - 30.4.2016.*

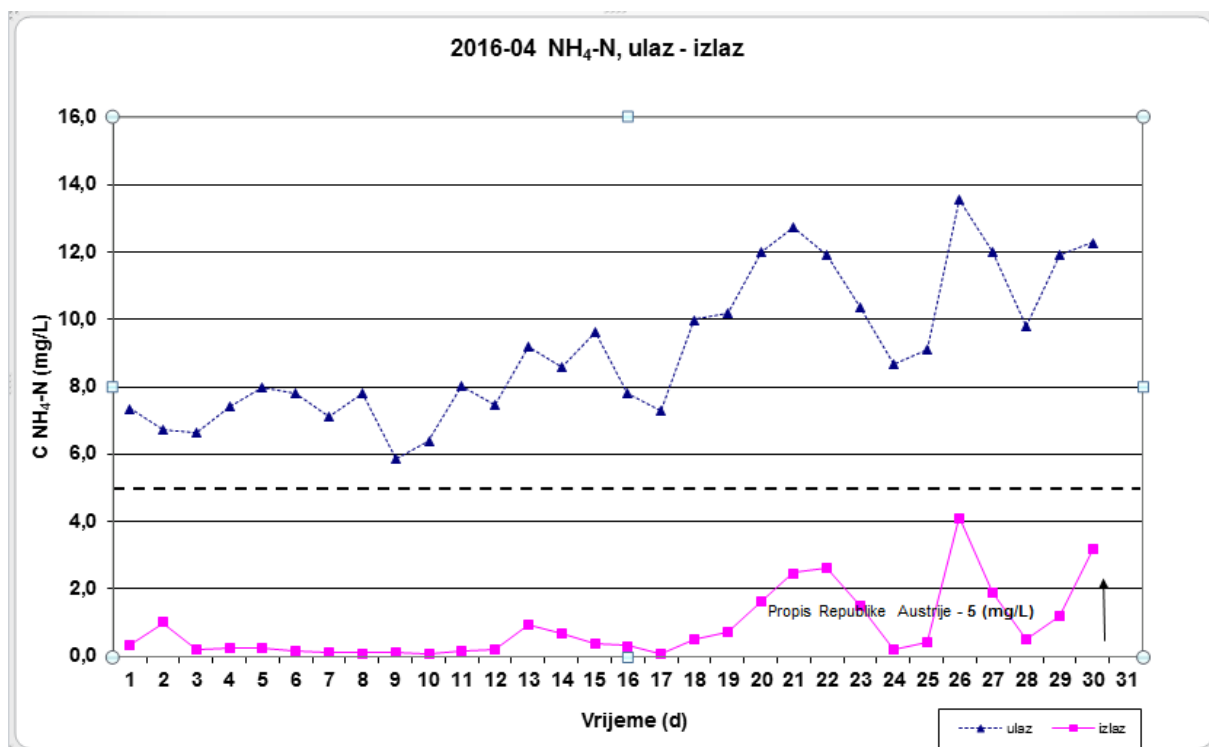
Datum	Ukupni dušik		Amonijak		Nitrati	
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz	Ulaz	Izlaz
2016. 04.01	11,2	4,5	7,4	0,3	2,3	3,3
2016. 04.02	12,2	4,0	6,7	1,0	3,6	3,1
2016. 04.03	15,5	3,8	6,6	0,2	3,6	2,9
2016. 04.04	12,5	4,2	7,4	0,3	3,6	3,2
2016. 04.05	13,2	3,4	8,0	0,3	3,6	3,2
2016. 04.06	14,2	4,0	7,8	0,2	3,7	3,5
2016. 04.07	12,4	3,5	7,1	0,1	3,3	3,2
2016. 04.08	10,7	3,2	7,8	0,1	2,2	2,6
2016. 04.09	11,7	2,9	5,9	0,1	4,1	2,3
2016. 04.10	14,4	3,2	6,4	0,1	3,5	2,5
2016. 04.11	12,6	2,9	8,0	0,2	3,8	2,4
2016. 04.12	12,6	3,4	7,5	0,2	3,7	3,1
2016. 04.13	13,9	3,5	9,2	0,9	3,3	2,3

2016. 04.14	13,8	3,7	8,6	0,7	3,3	2,7
2016. 04.15	14,8	3,3	9,6	0,4	1,3	2,8
2016. 04.16	11,7	3,9	7,8	0,3	2,7	3,3
2016. 04.17	13,6	2,4	7,3	0,1	2,9	2,2
2016. 04.18	14,7	3,4	10,0	0,5	3,1	2,4
2016. 04.19	14,8	4,1	10,2	0,7	2,9	3,1
2016. 04.20	17,3	5,1	12,0	1,6	4,5	3,4
2016. 04.21	18,0	6,4	12,7	2,5	3,2	3,9
2016. 04.22	15,8	5,5	11,9	2,6	2,2	2,6
2016. 04.23	15,3	5,4	10,4	1,5	3,1	3,3
2016. 04.24	15,0	6,4	8,7	0,2	2,8	3,1
2016. 04.25	14,2	3,6	9,1	0,4	2,9	2,8
2016. 04.26	20,6	7,0	13,6	4,1	3,0	2,0
2016. 04.27	18,3	7,2	12,0	1,9	3,1	4,2
2016. 04.28	14,4	4,0	9,8	0,5	3,6	3,6
2016. 04.29	14,4	7,1	11,9	1,2	1,8	3,8
2016. 04.30	17,5	7,9	12,3	3,2	2,8	3,4
Suma	431,1	133,1	273,7	26,6	93,3	90,3
Srednja vrijednost	14,4	4,4	9,1	0,9	3,1	3,0
Minimum	10,7	2,4	5,9	0,1	1,3	2,0
Maksimum	20,6	7,9	13,6	4,1	4,5	4,2

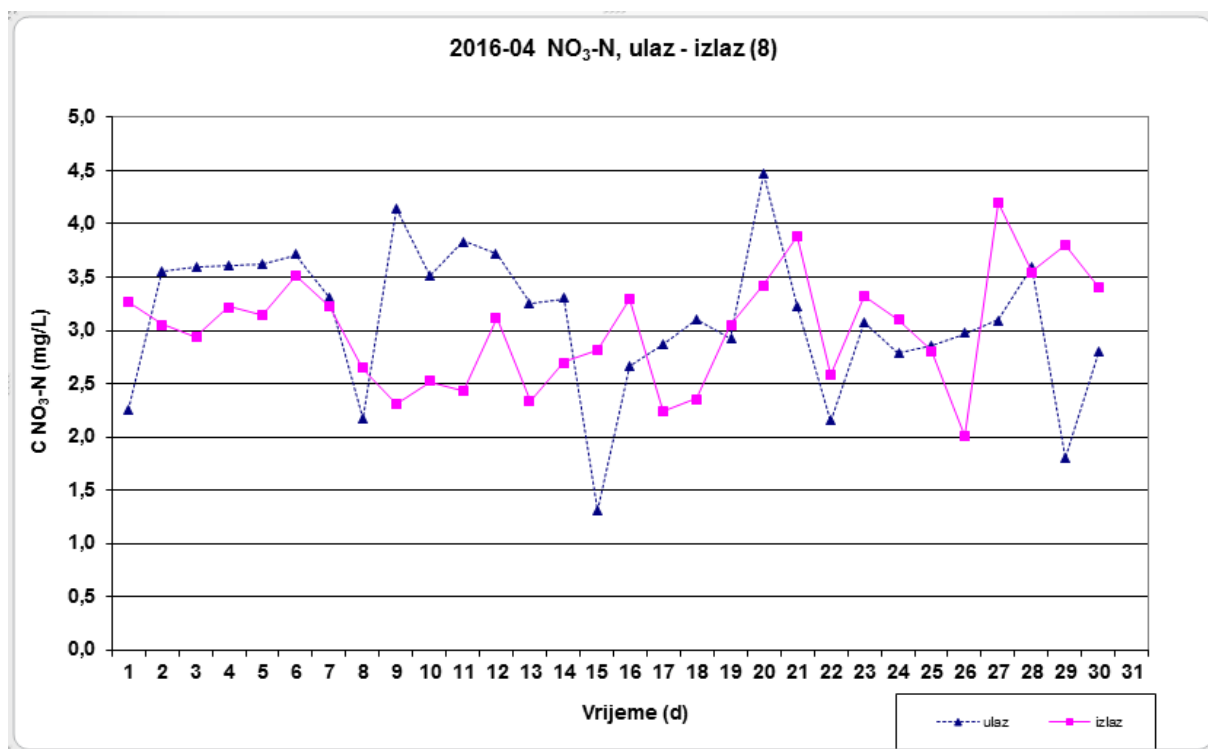
( Izradio: *autor* )



Graf 2. Ulazni – izlazni parametri za ukupni dušik. ( Izradio: autor )



Graf 3. Ulazni – izlazni parametri za amonijak. ( Izradio: autor )



**Graf 4.** Ulazni - izlazni parametri za nitrite. ( Izradio: autor )



## 6.RASPRAVA

U ovom su radu obuhvaćeni podaci za ukupni dušik, amonijak i nitrat određivani u laboratoriju Pročištača otpadnih voda Čakovec za razdoblje od 1.4.2016. do 30.4.2016.

Navedeni analitički parametri prikazani su kao prosječne, minimalne i maksimalne vrijednosti u skladu sa zahtjevima *Pravilnika o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda N.N.80/13*.

Kriteriji za uklanjanje dušika odnose se na uređaje koji imaju III. stupanj obrade otpadnih voda, što ovaj uređaj u potpunosti nema, već se putem naizmjenične nitrifikacije-denitrifikacije uklanjaju dušikovi spojevi.

*Tablica br. 4* pokazuje da srednja mjesečna vrijednost za ukupni dušik na ulazu na pročištač otpadnih voda iznosi 14,4 mg/L N, što odgovara *Pravilniku o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (N.N.80/13, 43/ 14)* kojim je određena MDK od 15 mg/L N. Koncentracija ukupnog dušika u izlaznoj otpadnoj vodi nije prekoračila zadanu granicu 15 mg/L N jer su velik dio mjeseca ulazne koncentracije bile ispod te granice.

Iz *Graf 3.* je vidljivo da je poželjna efikasnost od 70 % bila niža početkom mjeseca (dvije vrijednosti), sredinom mjeseca (jedna vrijednost) i u posljednjoj dekadi mjeseca (osam vrijednosti). Ta prekoračenja nisu od značaja jer su sve izlazne koncentracije za praćene dušične spojeve bile unutar zahtijevanih granica. Ova sporadična smanjenja efikasnosti možemo objasniti i temperaturom vode čija je srednja vrijednost u travnju 2016 iznosila 12,7 °C, a to je minimalna temperatura za odvijanje proces nitrifikacije i denitrifikacije pa je biokemijska funkcija mikroorganizma minimalna.

U *Tablica br. 4* prikazane su ulazne i izlazne vrijednosti amonijaka. Srednja mjesečna vrijednost na ulazu iznosila je 9,1 mg/ L N, a na izlazu 0,9 mg/ L N. Izlazne koncentracije amonijaka u biološki pročišćenoj otpadnoj vodi nisu tijekom mjeseca prelazile granice internog propisa 5 mg/L.

Analizirajući vrijednosti nitrata na ulazu i izlazu pročištača otpadnih voda vidljivo je da su vrijednosti podjednake tj. srednja mjesečna vrijednost na ulazu je 3,1 mg/L N, a izlazna 3,0 mg/L N što dovodi do zaključka da se nitrifikacijom nastali nitratni ioni ne prevode u dušik procesom denitrifikacije, zbog čega se i povećava koncentracija nitratnih iona. Može se pretpostaviti kako udio ugljika u otpadnoj vodi koja prolazi kroz bioreaktor nije dovoljan za odvijanje procesa denitrifikacije pri tako niskoj temperaturi vode, koja se u travnju kretala oko 12,7 °C. Poznato je da je značajno smanjenje brzine i zaustavljanje procesa denitrifikacije pri temperaturi nižoj od 15 °C u slučaju kada je smanjen udio ugljika u otpadnoj vodi.

Kako pročištač u Čakovcu spada u Pročištače II. stupnja sa ispuštanjem otpadne vode u prijemnike manje osjetljivog područja, uklanjanje dušikovih spojeva nije obveza, ali uz postojeću tehnologiju uspješno je otklanjanje dušikovih spojeva.

## 6. ZAKLJUČAK

1. Određivanje nitrata, amonijaka i ukupnog dušika daje uvid u stanje kakvoće otpadnih voda i ujedno nam je pokazatelj uklanjanja dušika s pročištača otpadnih voda.
2. Uklanjanje hranjivih tvari iz otpadnih voda važno je zbog sprečavanja eutrofikacije površinskih voda.
3. Obradeni parametri za travanj 2016. godine pokazuju uspješno uklanjanje dušika jer su izlazne srednje mjesečne vrijednosti za ukupni dušik iznosile 4,4 mg/L s time da treba napomenuti da ulazne vrijednosti dušika nisu bile visoke (14,4 mg/L).
4. U ispitivanom periodu amonijak je uspješno uklonjen nitrifikacijom.
5. Vrijednosti koncentracije nitrata ostale su podjednake na ulazu i izlazu što nas upućuje na neuspješnu denitrifikaciju.
6. Budući da Pročištač otpadnih voda u Čakovcu nema III. stupanj pročišćavanja ipak djelomično uspije ukloniti dušikove spojeve.

## 7.LITERATURA

- [1] Tedeschi, S. (1997.): *Zaštita voda*, Hrvatsko društvo građevinskih inženjera, Zagreb
- [2] Makvić, Ž.: *Vode Hrvatske – Monografija o vodama i vodoprivredi Republike Hrvatske*, Ministarstvo vodoprivrede RH, Zagreb, 1991.
- [3] Jurac, Z.: *Otpadne vode*, Veleučilište u Karlovcu, 2009.
- [4] Ciklus vode, [www.Aquapur.hr](http://www.Aquapur.hr) (26.8.2016)
- [5] Državni zavod za statistiku: ([http://www.dzs.hr/Hrv\\_Eng/publication/2015/06-01-03\\_01\\_2015.htm](http://www.dzs.hr/Hrv_Eng/publication/2015/06-01-03_01_2015.htm)) (2.9.2016))
- [6] Peternal, R.: *Kemija onečišćujućih tvari*, Veleučilište Velika Gorica, 2012
- [7] Tušar, B.: *Pročišćavanje otpadnih voda*, Geotehnički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2009.
- [8] Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. (2003): *Wastewater engineering : treatment and reuse*, Metcalf & Eddy, Inc. 4th ed
- [9] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda N.N.80/13.
- [10] Državni plan za zaštitu voda, NN 8/99

**POPIS SLIKA**

<b>Slika 1.</b> Molekula vode .....	8
<b>Slika 2.</b> Hidrološki ciklus kruženja vode .....	10
<b>Slika 3.</b> Shematski prikaz konvencionalnog pročišćaća otpadnih voda .....	11
<b>Slika 4.</b> Otpadne vode u 2014./2015. (Izvor: DZS (28.8.2016)) .....	16
<b>Slika 5.</b> Shematski prikaz eutrofikacije jezera .....	19
<b>Slika 6.</b> Shematski prikaz uklanjanja dušika biološkim postupkom .....	22
<b>Slika 7.</b> Uklanjanje dušika aeriranjem i biofilmom; Izvor: ESE magazine .....	26
<b>Slika 8.</b> Hach spektrofotometar korišten za ovu metodu (Izvor: autor) .....	29
<b>Slika 9.</b> Epruvete s različitim količinama nitrita u sebi; s lijeva na desno, najmanje – najviše .....	31
<b>Slika 10.</b> Erlenmeyerove tikvice s različitim koncentracijama amonijaka; boja izražena na ulaznoj otpadnoj vodi (Izvor: autor) .....	33
<b>Slika 11.</b> COD reaktor korišten za navedenu metodu (Izvor: autor) .....	35

**POPIS TABLICA**

<b>Tablica br. 1.</b> Postupci i radnje za uklanjanje otpadnih tvari iz vode .....	13
<b>Tablica br. 2</b> Podjela postupaka pročišćavanja prema redoslijedu .....	14
<b>Tablica br. 3.</b> Podrijetlo, pročišćavanje i ispuštanje otpadnih voda u RH .....	17
<b>Tablica br. 4.</b> Ulazni i izlazni parametri za dušik u periodu od 1.4.2016 - 30.4.2016. ....	37

**POPIS GRAFOVA**

<b>Graf 1.</b> Udio sektora u stvaranju otpadnih voda ( Izraženo u %) .....	12
<b>Graf 2.</b> Ulazni – izlazni parametri za ukupni dušik. ( Izradio: autor ) .....	39
<b>Graf 3.</b> Ulazni – izlazni parametri za amonijak. ( Izradio: autor ) .....	39
<b>Graf 4.</b> Ulazni - izlazni parametri za nitrite. ( Izradio: autor ) .....	40